

УДК 621.357

Е. В. МИХЕДОВА, В. В. ЯСКЕЛЬЧИК, А. А. ЧЕРНИК, И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛТОЙ ЛАТУНИ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 01.10.2013)

Наиболее эффективным методом увеличения адгезионной прочности резины с металлической подложкой является крепление серных вулканизаторов через слой латунного покрытия, нанесенного на поверхность армирующего элемента. Эффект увеличения адгезионной прочности достигается при использовании твердых растворов α -латуней, содержащих 63–70 мас.% меди [1, 2].

Совместное электроосаждение меди и цинка из простых электролитов затруднено вследствие большого различия стандартных электродных потенциалов этих металлов. Для сближения потенциалов меди и цинка необходимо использовать комплексные электролиты [1–4]. Наиболее перспективными электролитами для нанесения латунных покрытий являются полилигандные и сорбатные электролиты [5]. Их достоинства – простота состава и приготовления, высокие скорости осаждения покрытий, низкая экологическая опасность. С целью интенсификации процесса осаждения покрытий и улучшения их физико-химических характеристик все большее применение находит нестационарный электролиз [6–9].

Цель исследования – изучение влияния импульсного тока на технологические параметры, а также качество, структуру и состав сплава медь–цинк, полученного из щелочного сорбатного электролита.

Исследования проводили в электролите на основе сорбитола [5] с экспериментально подобранным оптимальным соотношением концентраций ионов меди, цинка, лигандов и аммиака. Поляризационные измерения и осаждение с наложением импульсного тока проводили с помощью потенциостата-гальваностата ИРС-Pro М в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Все потенциалы, представленные в статье, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Диапазон рабочих плотностей тока определяли в угловой ячейке Хулла. Выход по току сплава находили гравиметрически. Массовое содержание меди в латуни определяли методом косвенного йодометрического титрования, согласно ГОСТу 1652.1–77. Определение фазового состава полученных сплавов проводили с помощью рентгенофазового анализа на приборе D8 Advance фирмы Bruker. Микрофотографии образцов выполнены на оптическом микроскопе Lieca DFC Camera ($\times 1000$). Адгезию покрытий к стальной основе определяли в соответствии с ГОСТом 9.302–88.

На рис. 1 представлены циклические потенциодинамические кривые стального электрода в исследуемом электролите, снятые при разных скоростях развертки потенциала.

При поляризации электрода в катодную область до потенциала $-0,75$ В независимо от скорости развертки ток не изменяется, что связано с возникновением химического перенапряжения, вызванного разрушением комплексных ионов цинка и меди. При потенциале $-0,91$ В при скорости развертки 100 мВ/с наблюдается пик тока, который может быть связан с осаждением сплава медь–цинк с большим содержанием меди, так как восстановление меди протекает при более электроположительных потенциалах в сравнении с восстановлением цинка (рис. 2). При скорости развертки 100 мВ/с при потенциале $-1,28$ В наблюдается еще один пик тока, который может

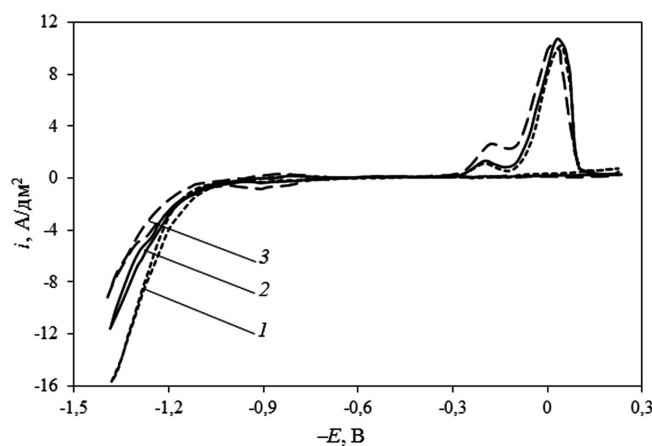


Рис. 1. Циклические хроновольтаперометрические кривые стального электрода в исследуемом электролите при следующих скоростях развертки потенциала (v), мВ/с: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 100

быть связан с осаждением сплава медь–цинк с большим содержанием цинка, что объясняет содержание интерметаллида Cu_5Zn_8 в сплаве. При дальнейшей поляризации стального электрода в электроотрицательную область при различных скоростях развертки потенциала ход кривых отличается, такие зависимости характерны для процессов со смещенной кинетикой. При увеличении скорости развертки разряжающиеся комплексные ионы не успевают разрушаться у поверхности электрода, что приводит к повышению химического перенапряжения, чем и вызвано уменьшение плотности тока. При поляризации в электроположительную область наблюдаются два пика тока при потенциалах $-0,18$ и ~ 0 В, вызванные процессом растворения цинка и сплава медь–цинк.

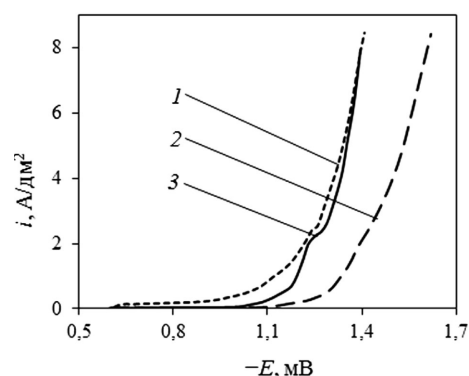


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые осаждения: 1 – меди, 2 – цинка, 3 – их сплава

На рис. 2 представлены суммарная (3) и отдельные (1, 2) поляризационные кривые стального электрода марки Ст. 3, полученные хронопотенциометрическим методом. Поляризационная кривая осаждения сплава снята в исследуемом электролите, отдельные – в исследуемом электролите: для меди – в отсутствие ионов цинка, для цинка – в отсутствие ионов меди. Как видно из рис. 2, на кривой совместного осаждения меди и цинка при поляризации электрода до потенциала $-0,9$ В ток практически не изменялся. Это свидетельствует о значительной катодной поляризации, связанной, по всей видимости, с разрушением комплексных ионов в диффузионной области потенциалов. Осаждение меди начинает происходить при потенциалах электроотрицательнее $-0,9$ В, а электроосаждение цинка на кривой 2 – электроотрицательнее $-1,1$ В. Вследствие чего можно сделать вывод о зависимости состава сплава от плотности тока при низкой поляризации. Данное предположение подтверждается уменьшением интенсивности пика интерметаллида Cu_5Zn_8 с увеличением плотности тока. Дальнейшая поляризация электрода до $1,24$ В приводит к увеличению плотности тока. При потенциале $-1,25$ В наблюдается небольшой участок предельного тока, который может быть связан с конечной скоростью разрушения комплексных ионов меди у поверхности электрода, что приводит к образованию шероховатых осадков. Наличие участка предельного диффузионного тока на индивидуальной кривой осаждения меди подтверждает данное предположение. В области потенциалов электроотрицательнее $1,3$ В увеличивается доля тока, затрачиваемая на процесс выделения водорода по реакции: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. В результате чего повышается pH в прикатодной области. Для стабилизации pH и увеличения буферной емкости в электролит вводили добавку аммиака.

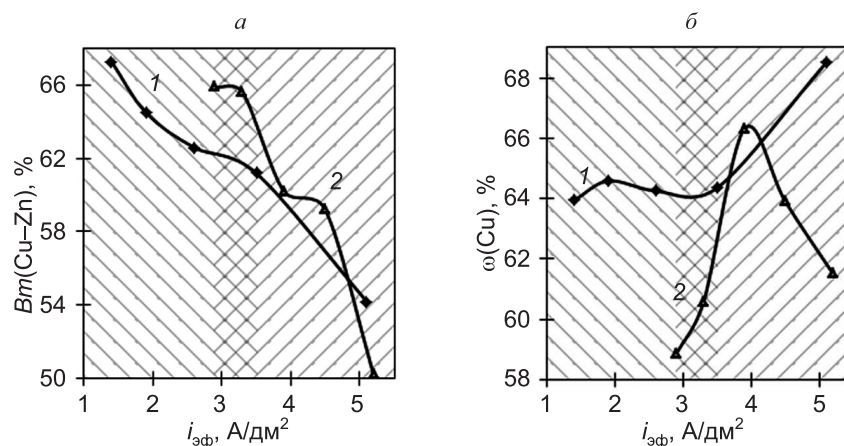


Рис. 3. Зависимость выхода по току (а) и массовой доли меди в сплаве (б) от эффективной плотности тока: 1 – стационарный электролиз, 2 – импульсный. Области осаждения качественных покрытий: \square – в стационарном и \square – в импульсном режимах электролиза

Экспресс-анализ в ячейке Хулла показал, что при плотности тока менее 1 A/dm^2 сплав практически не осаждался. Осаждение желтой латуни наблюдалось при плотностях тока от 1 до $5,1 \text{ A/dm}^2$. В диапазоне плотностей тока $3,5\text{--}5,1 \text{ A/dm}^2$ полученные покрытия были шероховатыми вследствие осаждения меди на предельном токе и увеличения доли электричества, затрачиваемой на процесс выделения водорода, так как при данном значении плотности тока происходит резкое уменьшение выхода по току сплава (рис. 2, 3, а). Таким образом, диапазон плотностей тока, в котором можно получить хорошие по качеству покрытия при электролизе в стационарных условиях составил $1,0\text{--}3,5 \text{ A/dm}^2$.

При определении оптимальных параметров нестационарности импульсного электролиза на процесс электроосаждения латуни варьировали диапазоны длительности катодного импульса ($\tau_{\text{имп}}$) от 20 до 1000 мс и паузы ($\tau_{\text{пауз}}$) между катодными импульсами в интервале от 1 до 50 мс.

Рабочий диапазон плотностей тока получения качественных латунных покрытий определяли с помощью угловой ячейки Хулла. Результаты представлены в таблице. Как видно из таблицы, использование импульсного тока позволяет осаждать сплав при более высоких скоростях, нежели в стационарных условиях электролиза. Осаждение гладкой желтой латуни в диапазоне плотностей тока $2,9\text{--}5,2 \text{ A/dm}^2$ происходит при длительности импульса 100 мс и паузы – 5 мс. Верхний предел эффективной плотности тока увеличился в 1,5 раза по сравнению со стационарным электролизом.

На рис. 3 представлены зависимости выхода по току латуни и массового содержания меди в сплаве от эффективной плотности тока при осаждении в стационарном и импульсном режимах ($\tau_{\text{имп}} = 100 \text{ мс}$; $\tau_{\text{пауз}} = 5 \text{ мс}$).

**Диапазоны эффективных плотностей тока ($i_{\text{эф}}$),
в которых можно получить хорошие по качеству покрытия**

| $\tau_{\text{имп}}$, мс | $\tau_{\text{пауз}}$, мс | $i_{\text{эф}}$, A/dm^2 | Цвет покрытия |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1000 | 50 | 3,3–5,2 | Розовый |
| 500 | 25 | 3,3–4,5 | Розовый |
| 200 | 10 | 3,3–3,6 | Розовый |
| | | 3,7–4,8 | Желтый |
| 100 | 5 | 2,9–5,2 | Желтый |
| 50 | 2,5 | 3,3–3,9 | Розовый |
| | | 4,0–6,0 | Желтый |
| 20 | 1 | 3,9–5,5 | Розовый |

П р и м е ч а н и е. Эффективная плотность тока является интегральной величиной и служит мерой массы нанесенного металла и постоянной составляющей электрической активной мощности, потребляемой электродом.

При увеличении плотности тока выход по току сплава уменьшается (рис. 3, *a*). Такая зависимость характерна для комплексных электролитов с достаточно высоким значением рассеивающей способности. Наибольшее массовое содержание меди в сплаве при осаждении в стационарных условиях соответствует плотности тока $5,1 \text{ А/дм}^2$ и составляет около 68,5 мас.%. Однако выход по току латуни при данной плотности тока снижается до 54 мас.% и полученные латунные покрытия имеют шероховатую поверхность. Зависимость массовой доли меди в сплаве от эффективной плотности тока в условиях импульсного электролиза имеет экстремальный характер с максимумом при $3,9 \text{ А/дм}^2$. При осаждении в импульсном режиме содержание меди превышает 63 мас.% при значениях эффективной плотности тока 3,9 и $4,5 \text{ А/дм}^2$. Выход по току сплава при данных плотностях тока в импульсном режиме превышает выход по току при осаждении в стационарных условиях на 1,2–4,2 %.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 4) установлено, что во всем диапазоне рабочих плотностей тока в стационарных условиях осаждаются покрытия, содержащие две фазы: твердый раствор $\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$ и интерметаллид Cu_5Zn_8 .

Наложение импульсного тока с длительностью импульса 100 мс и длительностью паузы 5 мс позволило интенсифицировать процесс и осаждал покрытия при более высоких катодных плотностях тока. Полученные осадки в таких условиях состояли из одной фазы α -латуни $\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$. Отсутствие интерметаллида в покрытиях, полученных в условиях импульсного электролиза, может быть связано с влиянием релаксации тока на снижение концентрационной поляризации, снятие диффузионных ограничений, а также активированием поверхности и перераспределением разряжающихся комплексов и лигандов. Последнее предположение подтверждается существенным улучшением распределения сплава на поверхности электрода в импульсном режиме (рис. 5).

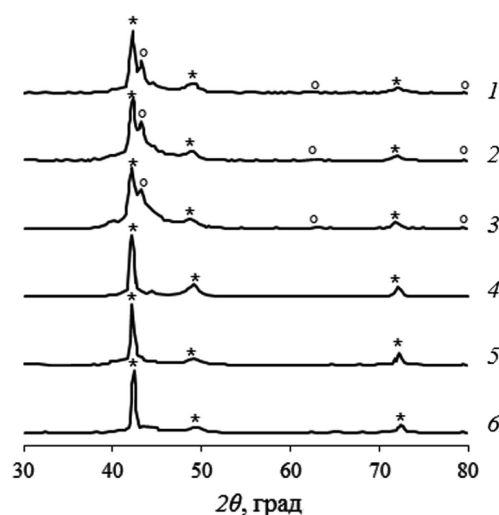


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сплава медь–цинк, осажденного в стационарных условиях (1, 2, 3) и в условиях импульсного электролиза (4, 5, 6) при следующих значениях эффективной плотности тока, А/дм^2 : 1 – 1,9; 2 – 2,6; 3 – 3,5; 4 – 3,3; 5 – 3,9; 6 – 4,5; * – $\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$; ° – Cu_5Zn_8

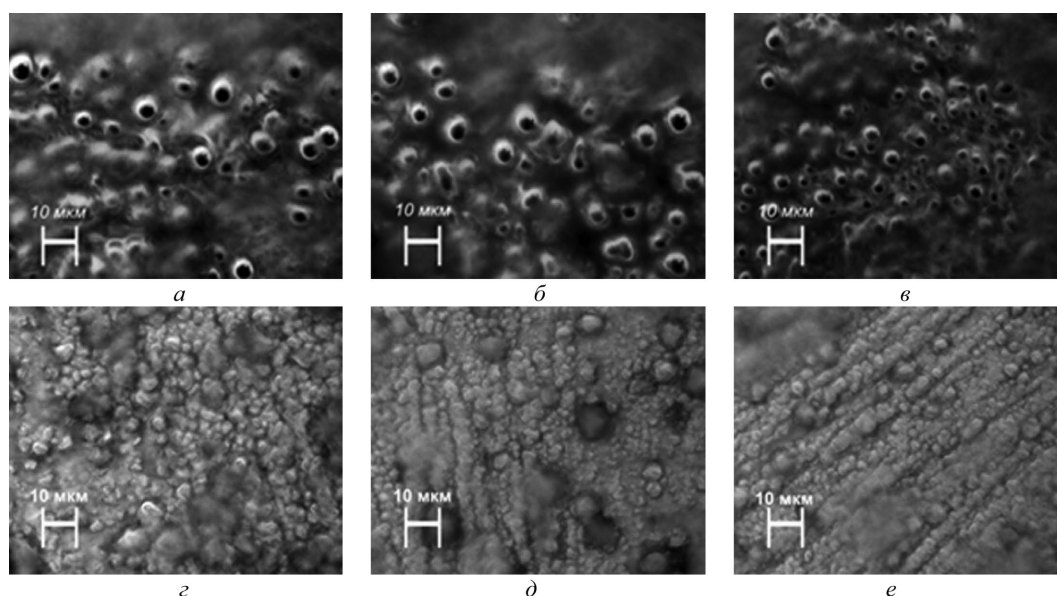


Рис. 5. Микрофотографии сплава медь–цинк ($\times 1000$), полученного в стационарных условиях (*a*, *б*, *в*) и в условиях импульсного электролиза (*г*, *д*, *е*) при значениях эффективной плотности тока, А/дм^2 : *a* – 1,9; *б* – 2,6; *в* – 3,5; *г* – 3,3; *д* – 3,9; *е* – 4,5

На рис. 5 представлены микрофотографии сплава медь–цинк, полученного при различных значениях плотности тока. При плотности тока $3,5 \text{ А/дм}^2$ в стационарных условиях преимущественные размеры зерен сплава составляют $2,5\text{--}4,0 \text{ мкм}$. При плотностях тока $2,6$ и $1,9 \text{ А/дм}^2$ зерна твердого раствора в основном имеют размеры $4,0\text{--}6,0 \text{ мкм}$. При осаждении латуни в условиях импульсного электролиза полученный осадок компактный, имеет более мелкокристаллическую и плотную структуру по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных условиях электролиза. При эффективной плотности тока $3,3 \text{ А/дм}^2$ преимущественные размеры зерен твердого раствора составляли $2,0\text{--}2,5 \text{ мкм}$, а при осаждении при плотности тока $3,9 \text{ А/дм}^2$ преимущественные размеры зерен были $1,0\text{--}2,5 \text{ мкм}$ с редкими вкраплениями зерен размером $3,5\text{--}5,0 \text{ мкм}$. Увеличение эффективной плотности тока до $4,5 \text{ А/дм}^2$ позволяет получить сплав с размерами зерен $1,0\text{--}1,5 \text{ мкм}$ с редкими вкраплениями зерен размером $3,0\text{--}3,5 \text{ мкм}$. Уменьшение размера зерен твердого раствора при увеличении плотности тока можно объяснить тем, что при больших скоростях осаждения приложенное электричество затрачивается на образование новых кристаллитов, а не на рост уже образованных. Покрытия, осажденные в условиях импульсного электролиза, имеют более компактную структуру, что, по-видимому, связано с дегазацией поверхности электрода при наложении импульсного тока.

Прочность сцепления покрытий к стальной основе определяли методом нагрева. Образцы нагревали до температуры 200°C и выдерживали при данной температуре в течение часа с последующим охлаждением на воздухе. На образцах не было обнаружено вздутий и отслаивания.

Таким образом, при электроосаждении сплава медь–цинк из бесцианистого сорбатного электролита при плотностях тока $1,0\text{--}3,5 \text{ А/дм}^2$ можно получить желтую латунь с содержанием меди около $64 \text{ мас.}\%$. Применение импульсного тока позволяет в $1,3\text{--}1,6$ раза интенсифицировать процесс осаждения и увеличить выход по току сплава на $1,2\text{--}4,2 \%$. Полученные в условиях импульсного электролиза покрытия имеют более компактную мелкокристаллическую структуру и хорошую адгезию к стальной основе. Наложение импульсного тока позволило осадить однородные по фазе покрытия и исключить образование интерметаллического соединения.

Литература

1. Седярова С. Н. // Изв. Гомельского гос. ун-та. 2006. № 5. С. 93–99.
2. Vagratyan T., Leach J. C. L., Moon J. R. // *Electrochim. acta*. 1979. Vol. 24, N2. P. 231–236.
3. Винокуров Е. Г., Кадырин К. Л., Бондарь В. В. // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 4. С. 606–610.
4. Эль-Шейх Ф. М. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2004. Т. 12, № 4. С. 14–23.
5. Поветкин В. В., Захарова М. С., Муслимов Р. Р. // ЖПХ. 1999. Т. 72, вып. 8. С. 1297–1300.
6. Ivani A. Carlos, Moacyr Rodrigo H. de Almeida // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 401, N 1. P. 153–159.
7. Хмелев А. В., Федорова Е. А., Головушкина Л. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 7, № 1. С. 33–37.
8. Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Навук. думка, 1996.
9. Костин Н. А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1, № 1–2. С. 16–18.

E. V. MIHEDOVA, V. V. YASKELCHIK, A. A. CHERNIK, I. M. ZHARSKY

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF YELLOW BRASS UNDER PULSE ELECTROLYSIS CONDITIONS

Summary

Electrodeposition of copper-zinc alloy of non-cyanide sorbate electrolyte at current densities of $1,0\text{--}3,5 \text{ А/дм}^2$ allows to produce yellow brass with a copper content of about $63\text{--}64 \text{ wt.}\%$. Using pulsed current allows to intensify the process of deposition $1,3\text{--}1,6$ times and to increase the current efficiency of the alloy by $1,2\text{--}4,2 \%$. Coatings obtained by pulsed electrolysis have fine-grained structure, more compact and with good adhesion to the steel substrate. Imposition of pulsed current allows deposition of homogeneous phase coating and eliminates formation of intermetallic compounds.